



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 28 759 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 28 759.3  
㉑ Anmeldetag: 27. 6. 98  
㉒ Offenlegungstag: 30. 12. 99

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 83/04**  
C 08 J 3/24  
C 08 J 3/20  
C 08 K 5/14  
C 08 J 3/09  
B 41 M 1/12  
B 41 M 1/40

**DE 198 28 759 A 1**

㉔ Anmelder:  
GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG, 40699 Erkrath,  
DE

㉕ Erfinder:  
Naumann, Thomas, Dipl.-Kaufm., 51371  
Leverkusen, DE; Driesch, Hans-Ulrich, 51069 Köln,  
DE; Jaenecke, Lutz, 42287 Wuppertal, DE; Wrobel,  
Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 51375 Leverkusen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ㉖ Vernetzbare flüssige Silikonkautschukmischungen, deren Herstellung und Verwendung als Farbpasten für das Tampondruckverfahren
- ㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare flüssige Silikonkautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, ein Tampondruckverfahren in dem Farbpasten mit erfindungsgemäßen Silikonkautschukmischungen verwendet werden.

**DE 198 28 759 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare flüssige Siliconkautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Tampondruckverfahren in dem Farbpasten mit den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmischungen verwendet werden.

Es ist bekannt, daß pigmentierte vernetzbare Siliconkautschukmischungen auf Siliconkautschuk mittels Siebdruck verdruckt und ggf. mittels Wärmebehandlung vernetzt werden können. Diese Druckverfahren sind lohnintensiv da sie bisher nur im Handbetrieb in Kombination mit einem ebenfalls manuellen Kompressionsverfahren des Substrats hergestellt werden. Nach dem Preßvorgang des Siliconelastomers erfolgt zunächst eine Entgratung und eine Nachtemperung des Siliconsubstrats. Danach erfolgt eine allenfalls halbautomatische Bedruckung mittels Siebdruck. Nach jeder Farbe des ggf. mehrfarbigen Drucks ist eine Vernetzung und Abkühlung des bedruckten Substrats notwendig, da sonst ein Teil der unvernetzten Druckfarbe an dem Sieb beim nächsten Druckvorgang hängenbleibt und es zu Verunreinigungen des Siebs und damit zu unerwünschter Druckschattenbildung kommt. Die bisherigen lohnintensiven Verfahren führen zu erhöhten Kosten und erhöhtem Ausschuß infolge menschlicher Fehler in einem mehrstufigen Herstellungsverfahren. Ein vollautomatisches Verfahren würde also nicht nur die Lohnkosten und die Herstellungszykluszeiten senken, sondern auch über eine Prozeßsteuerung zu geringerem Ausschuß führen.

DE 36 36 962 beschreibt ein Verfahren zur Bedruckung von Gummiteilen aus Siliconkautschuk, bei dem mittels Drucktamp von einer Tampondruckstation Druckfarbe aufgenommen wird und auf das noch in der Form der Spritzgießmaschine befindliche heiße Silicongummitteil gedruckt wird. Hierbei wird eine Druckpaste verwendet, die auf Basis LSR-Siliconkautschuk mit 4-6% eines "Silikonfarbpigments" vermischt wird.

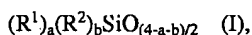
Das beschriebene Verfahren hat verschiedene Nachteile, die es für die Herstellung von optisch hochwertigen Schaltmatten ungeeignet erscheinen lassen. Eine einfache Vermischung der Pigmente führt zu Pigmentagglomeratbildung, die ein qualitativ schlechtes optisches Druckbild ergeben. Da ferner eine moderne Tastatur in mindestens 4 verschiedene Farben bedruckt wird, wäre eine mindestens 4 Farben-Druckanlage erforderlich, die in einer relativ kurzen Formöffnungszeit von ca. 10 s in einen begrenzten Formöffnungsraum einfahren müßte. Weiterhin wird der Druckprozeß durch die Integration in die Spritzgießmaschine sehr komplex und störanfällig. Aus Gründen der Sicherheit vor Betriebsstörungen ist es vorteilhaft, die Tampondruckanlage körperlich von der Spritzeinheit des Substrats zu trennen. Denn es zeigt sich in der Praxis, daß der automatische Druckprozeß einer individuellen Einrichtzeit bedarf, was bei der Spritzgießmaschine zu Stillstand führt, was wiederum den automatischen Spritzgießprozeß stört. Aufgrund der Komplexität bewirkt dies, daß sich die Einrichtzeiten extrem schwierig und langwierig gestalten können. Es ist daher bei Mehrfarbenbedruckungen sinnvoller, Spritzgießmaschine und Tampondruckanlage separat zu betreiben und durch ein Pufferlager für die unbedruckten Substrate zu entkoppeln.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung geeigneter Siliconkautschukmischungen, die in auf dem Markt erhältlichen Tampondruckanlagen verwendet werden können, d. h., automatisch und schnell im kalten Zustand verdruckt werden können. Es wurde gefunden, daß dies erzielt werden kann, wenn hochpigmentierte, relativ leicht flüchtige Lösungsmittel enthaltende Druckpasten auf Siliconkautschuksubstraten naß in naß, also ohne Vernetzung zwischen den einzelnen Bedruckungsschritten, verdruckt werden. Die Vernetzung, z. B. mittels Wärme, erfolgt erst am Schluß des mehrfarbigen Druckprozesses. Die Verwendung dieser Druckpasten in Tampondruckverfahren mit dem sog. geschlossenem System (z. B. Tampondrucker Hermetic 61 der Firma Tampoprint, Deutschland) ist möglich.

Gegenstand der Erfindung sind daher vernetzbare flüssige Siliconkautschukmischung, bestehend im wesentlichen aus

- (a) mindestens einem vernetzbaren Organopolysiloxan,
- (b) mindestens einem Vernetzungsmittel,
- (c) verstärkenden Füllstoffen
- (d) Pigmenten und
- (e) mindestens einem Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl < 160.

Die Organopolysiloxane (a) im Sinne der Erfindung umfassen alle bisher in vernetzbaren Organopolysiloxanmassen eingesetzte Polysiloxane. Vorzugsweise handelt es sich bei (a) um ein Alkylengruppen-haltiges Polysiloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)



worin

R<sup>1</sup> ein einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

R<sup>2</sup> ein Alkenylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1 oder 2 ist

und die Summe a+b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens zwei Reste R<sup>2</sup> pro Molekül vorliegen. Vorzugsweise ist (a) dimethylvinylsiloxylendgestoppt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane (a) Viskositäten von 0,01 bis 200 Pa · s auf. Besonders bevorzugt sind Organopolysiloxane mit Viskositäten von 0,2 bis 200 Pa · s auf (die Viskositäten werden dabei gemäß DIN 53 019 bei 20°C bestimmt).

Herstellungsbedingt können insbesondere bei den verzweigten Polymeren, die auch in Lösungsmitteln gelöste Festharze sein können, noch bis maximal 10 Mol-% aller Si-Atome Alkoxy- oder OH-Gruppen aufweisen.

Die Vernetzungsmittel (b) im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)



in denen

$R^1$  ein einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

d 0, 1 oder 2 ist,

und die Summe c+d 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen. Diese Organopolysiloxane (nachfolgend auch "Hydrogensiloxane") werden in Kombination mit einem Platinkatalysator und gegebenenfalls einem Inhibitor eingesetzt. Die Hydrogensiloxane (b) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,01 bis 5 Pa · s.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Vernetzungsmittel (b) ein Peroxid, wie z. B. Aroyl- oder Dialkylperoxid wie z. B. 2,4-Dichlor-benzoylperoxid, 4-Methylbenzoylperoxid, Dicumylperoxid und/oder 2,5-Bis-tert.butylperoxo-2,5-dimethylhexan.

Wenn Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen als Vernetzer eingesetzt werden, dann werden als Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion vorzugsweise Pt(O)-Komplexe mit Alkenylsiloxanen, als Liganden in katalytischen Mengen von 1 bis 100 ppm Pt eingesetzt. Geeignete Pt(O)-Komplexe sind z. B. Pt(O) mit den Liganden 1,3-Divinyl-tetramethyldisiloxan oder 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan. Zur Einstellung der Topfzeit können alle gängigen Verbindungen, die bisher für diesen Zweck als Inhibitoren eingesetzt wurden, verwendet werden. Bevorzugte Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-tetramethyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 2-Methylbutin-2-ol oder 1-Ethinyln-cyclohexanol in Mengen von 50 bis 10.000 ppm.

Das Verhältnis der Si-H-Gruppen in der Komponente (b) zu den Alkenylgruppen in der Komponente a) beträgt vorzugsweise 1,2 : 1 bis 10 : 1.

Die verstärkende Füllstoffe (c) im Sinne der Erfindung sind z. B. feinteilige Kieselsäure, die gegebenenfalls hydrophobiert sein kann. Besonders bevorzugt ist dabei pyrogene Kieselsäure mit einer BET Oberfläche von etwa 300 m<sup>2</sup>/g.

Die Pigmente (d) im Sinne der Erfindung sind alle organischen und anorganischen farbgebenden Partikel mit einer durchschnittlichen Korngröße < 40 µm, die farbecht bei höheren Temperaturen (> 200°C) sind. Geeignete Pigmente sind z. B. Ruße, TiO<sub>2</sub>, Chinophthalongelb, Cu-Phthalocyanin, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sowie Azokondensationspigmente.

Die Lösungsmittel (e) im Sinne der Erfindung sind alle Verbindungen oder Gemische, die Siliconpolymere lösen und eine Verdunstungszahl < 160, insbesondere < 40 aufweisen (die Verdunstungszahl einer Verbindung ist dabei als Verdunstungszeit/Verdunstungszeit von Diethylether (bei 293 K und 65% Luftfeuchtigkeit) definiert), d. h., sehr leicht flüchtig sind. Falls das Pigment (d) Ruß ist, weist das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Siedepunkt von unter 160°C auf. Besonders bevorzugte Lösungsmittel (e) der Erfindung sind Gemische aus Xylol und n-Butylacetat. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Xylol und n-Butylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 mit einer Verdunstungszahl von 11,1.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die vernetzbare Siliconkautschukmischung folgende Zusammensetzung auf:

3 bis 15 Gew.-% wenigstens eines alkenylgruppenhaltigen Polysiloxans (a),

0,2 bis 3 Gew.-% eines SiH-funktionellen Polysiloxans (b1),

0,001 bis 1 Gew.-% Inhibitor (b2),

0,001 bis 0,04 Gew.-% insbesondere 0,001 bis 0,02 Gew.-%, Platinkatalysator mit einem Gehalt von 15 Gew.-% Platin (b3),

0,1 bis 60 Gew.-% verstärkende Füllstoffe, insbesondere pyrogene Kieselsäure (c),

0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% Pigmente, insbesondere Farbpigmente (d) und

30 bis 95 Gew.-% Lösungsmittel (e),

wobei die Summe 100 Gew.-% ergibt.

Die Mischungen der Bestandteile (a), (b1), (b2) und (c) werden im folgenden "Bindemittel" genannt.

Die Mischung ohne Lösungsmittel (Trockensubstanz) sollte eine Viskosität > 300 Pa · s haben. Die Mischung mit Lösungsmittel (Druckpaste) sollte eine Viskosität < 15 Pa · s haben.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren flüssigen Siliconkautschukmischungen, wobei eine Mischung aus dem Bindemittel, Farbpigmenten (d) und Lösungsmittel (e) vermischt wird und nachfolgend der Platinkatalysator (b3) z. B. mittels Knethakenrührer eingerührt wird. Der erste Mischungsschritt kann dabei vorzugsweise dadurch erfolgen, daß man im Dissolver mit Zahnscheibe anreibt und danach in einer Perlmühle (z. B. Dispermat SL-C12 der Firma VMA Getzmann GmbH, Deutschland) auf < 10 µm Pigmentagglomeratgröße dispergiert. Zur Förderung des pastösen Materials in die Perlmühle kann eine Förderpresse verwendet werden (z. B. die Förderpresse FP 80 der Firma VMA Getzmann GmbH, Deutschland).

Weiterhin betrifft die Erfindung ein alternatives Herstellverfahren, in dem eine Mischung aus Bestandteilen (a), (c), (d) und (e) in zwei Komponenten aufgeteilt wird, in die eine Komponente der Katalysator (b3) und in die andere Komponente die Bestandteile (b1) und (b2) eingerührt werden und nachfolgend die beiden Komponenten zusammengeführt werden.

In den erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Pigmentagglomeration ≥ 50 µm durch Siebung der lösungsmittelhaltigen Pigment-/Silicondispersion mittels eines Filters mit einer Maschenweite von < 50 µm verhindert werden.

Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bedrucken und Beschriften von Substraten, insbesondere von Siliconkautschuksubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß Druckpasten aus erfindungsgemäßen Siliconkautschukmischungen, die vorzugsweise eine Viskosität von < 15 Pa · s aufweisen, mit einem Tampondruckgerät auf das Substrat appliziert und anschließend vulkanisiert werden sowie die durch dieses Verfahren bedruckten und beschrifteten Substrate.

Das Aushärten kann dabei mittels Heißluftbehandlung oder durch IR-Bestrahlung erfolgen. Bedingt durch die geringe Schichtdicke des Drucks von 1 bis 10 µm, verdunstet das leicht flüchtige Lösungsmittel sehr schnell und ohne Blasenbildung. Der unvernetzte, abgedunstete Druck hat dadurch eine wenig klebende Oberfläche. Deshalb wird nur wenig Farbe beim nachfolgenden andersfarbigen Druck (naß in naß) vom Tamponstempel abgehoben. Auch wird dadurch verhindert,

daß es durch eine unvollständige Abrakelung des Tamponklischees zu Schattenbildungen kommt.

Die Heißluftbehandlung erfolgt je nach Dicke der Beschichtung vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C über einen Zeitraum von mindestens einer Minute.

Für die IR-Bestrahlung wird vorzugsweise ein kurzwelliger IR-Strahler mit Goldreflektor mit mindestens 1 000 Watt eingesetzt. Das Verfahren kann dabei zum Bedrucken von Schaltmatten, Badekappen und sonstigen Artikeln aus Siliconkautschuk verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele, in denen alle Teile Gewichtsteile bedeuten, erläutern die Erfindung, ohne dabei jedoch beschränkend zu wirken.

#### Ausführungsbeispiele

##### Herstellung des Bindemittels aus Siliconkautschuk

In den folgenden Beispielen wird als Bindemittel eine Siliconkautschukmischung verwendet, die wie nachstehend beschrieben hergestellt wird:

In einem Knetter wurden 54 Teile dimethylvinylsiloxyendgestopptes Polydimethylsiloxan (a1) mit einer Viskosität von 65 Pa · s und 32 Teile dimethylvinylsiloxyendgestopptes Polydimethylsiloxan (a2) mit einer Viskosität von 10 Pa · s mit 11 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,5 Teilen Divinyltetramethyldisilazan und 4 Teile Wasser gemischt, anschließend mit 45 Teilen pyrogener Kieselsäure (c) mit einer BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g vermischt, auf 100°C erwärmt, eine Stunde gerührt und danach bei 150°C bis 160°C von Wasser und überschüssigen Beladungsmittelresten befreit (zum Schluß Vakuum bei p = 20 mbar) und anschließend mit 34 Teilen (a2) und 3 Teilen eines dimethylvinylsiloxyendgestoppten Polydimethylsiloxans (a3) mit Methylvinylsiloxygruppen mit einem Vinylgehalt von 2 mmol/g und einer Viskosität von 0,2 Pa · s verdünnt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mit 0,09 Teilen des Inhibitors (b2) Ethinylcyclohexanol sowie 3,6 Teilen eines linearen Polydimethylsiloxans mit einem mittleren Gehalt von 20 Methylhydrogensiloxylgruppen und einem SiH Gehalt von 7 mmol/g vermischt.

##### Beispiel 1

<b>Bestandteile Farbpaste Weiß</b>	<b>Gew. %</b>
1) Bindemittel aus Siliconkautschuk	38,46
2) Titandioxid Pigment mit einem TiO <sub>2</sub> Gehalt von ca. 98%, mit einer Ölzahl gem. DIN ISO 787/5 von 18g Öl/100g Pigment und einem Aufhellvermögen gem. DIN 55 982 von 100	19,23
3) Lösemittelgemisch Xylol:n-Butylacetat =1:1	42,31

Bestandteile 1),2) und 3) wurden 10 Minuten bei 18 m/s im Dissolver mit Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 8 cm und einem Behälterdurchmesser von 16 cm angerieben und anschließend in der Perlmühle auf < 10 µm (Grindometer) dispergiert. Anschließend wurden 100 Teile der pastenartigen Lösung mit 0,01 Teilen einer Pt-Komplexverbindung mit Alkenylsiloxan als Liganden in Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt 15%) versetzt. Die weiße Druckpaste wurde in ein Tampondruckgerät der geschlossenen Bauart gefüllt. Das Stahldruckklischee hatte eine Rauhtiefe von 17 µm und war ellipsenartig vollflächig ohne Symbole ausgestaltet. In der Tampondruckmaschine wurde eine 2 mm dicke Platte mit polierter staubfreier Oberfläche aus additionsvernetztem Flüssigsiliconkautschuk mit 60 Shore-A, gemessen gemäß DIN 53505, fünf mal naß in naß bedruckt. Es entstand ein weiß deckendes Druckbild einer vollflächigen Ellipse.

Es wurde sodann eine schwarze Druckpaste, nach u. g. Rezeptur wie folgt hergestellt: Bestandteile 1),2), 3) und 4) wurden 10 Minuten bei 18 m/s im Dissolver mit Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 8 cm und einem Behälterdurchmesser von 16 cm angerieben und anschließend in der Perlmühle auf < 10 µm (Grindometer) dispergiert. Anschließend wurden 100 Teile der pastenartigen Lösung mit 0,01 Teilen einer Pt-Komplexverbindung mit Alkenylsiloxan als Liganden in Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt 15%) versetzt. Die schwarze Farbpaste wurde in das Tampondruckgerät gefüllt und auf dem unvernetzten weißen Druck der schwarze Druck fünf mal naß in naß appliziert. Das Klischee für die schwarze Druckpaste hatte eine dem Klischee für weiß entsprechende flächige Kontur, allerdings in der Mitte Erhebungen für die Symbole z. B. "8 TUV". Es erfolgte sodann eine Vernetzung im Heißluftofen über 10 min bei 175°C. Man erhielt einen schwarzweißen schattenfreien, konturscharfen und gut haftenden Druck der Symbole "8 TUV" mit weißen Symbolen auf schwarzen Grund im deckendem Nachtdesign. Deckendes Nachtdesign bedeutet, daß bei Durchleuchten des bedruckten Substrates mittels einer handelsüblichen Taschenlampe mit Halogenleuchtbirne, z. B.

# DE 198 28 759 A 1

Mini Maglite (R) von Mag Instruments, USA keine hellen Fehlstellen (Sternenhimmelleffekt) sichtbar sind.

<b>Bestandteile Farbpaste Schwarz</b>	<b>Gew. %</b>
1) Bindemittel aus Siliconkautschuk	18,12
2) 25 Gew. % eines Furnace Rußes mit einer BET Oberfläche von 265 m <sup>2</sup> /g dispergiert in 75 Gew.% eines dimethylvinylsiloxyendgestoppten Polydimethylsiloxan	18,12
3) lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 20 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 7 mmol/g	0,34
4) Lösemittelgemisch Xylol:n-Butylacetat =1:1	63,42

Beispiel 2

<b>Bestandteile Farbpaste Grün</b>	<b>Gew. %</b>
1) Bindemittel aus Siliconkautschuk	22,94
2) Cu-Phtalocyanin mit dem Colour Index Pigment Green 7 / 74260	11,47
3) Lösemittelgemisch Xylol:n-Butylacetat =1:1	64,22

Bestandteile 1), 2) und 3) wurden 10 Minuten bei 17 mls im Dissolver mit Dissolver Scheibe mit einem Durchmesser von 8 cm und einem Behälterdurchmesser von 16 cm angerieben und anschließend in der Perlmühle auf < 10 µm (Grindometer) dispergiert. Anschließend wurden 100 Teile der pastenartigen Lösung mit 0,02 Teilen einer Pt-Komplexverbindung mit Alkenylsiloxan als Liganden in Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt 15%), 0,03 Teilen Ethinylcyclohexanol sowie 0,7 Teilen eines lineares Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 20 Methylhydrogensiloxygruppen und einem SiH-Gehalt von 7 mmol/g versetzt. Die grüne Druckpaste wurde in ein Tampondruckgerät der geschlossenen Bauart gefüllt. Das Stahl Druckklischee hatte eine Rauhtiefe von 17 µm und war ellipsenartig vollflächig ohne Symbole ausgestaltet. In der Tampondruckmaschine wurde eine 2 mm dicke Platte mit polierter staubfreier Oberfläche aus additionsvernetztem Flüssigsiliconkautschuk mit 60 Shore-A, gemessen gemäß DIN 53505, fünf mal naß in naß bedruckt. Es entstand ein grünes Druckbild einer vollflächigen Ellipse.

Es wurde die schwarze Druckpaste, hergestellt nach der Rezeptur aus Beispiel 1, in das Tampondruckgerät gefüllt und auf dem unvernetzten grünen Druck der schwarze Druck fünf mal naß in naß appliziert. Das Klischee für die schwarze Druckpaste hatte eine dem Klischee für grün entsprechende flächige Kontur, allerdings in der Mitte Erhebungen für die Symbole z. B. "8 TUV". Es erfolgte sodann eine Vernetzung im Heißluftofen über 10 min bei 175°C. Man erhielt einen schwarz-grünen schattenfreien, konturscharfen und gut haftenden Druck der Symbole "8 TUV" mit grünen Symbolen auf schwarzen Grund im deckendem Nachtdesign. Deckendes Nachtdesign bedeutet, daß bei Durchleuchten des bedruckten Substrates mittels einer handelsüblichen Taschenlampe mit Halogenleuchtbirne, z. B. Mini Maglite (R) von Mag Instruments, USA keine hellen Fehlstellen (Sterrenhimmelleffekt) sichtbar sind.

Bestandteile Farbpaste Rot	Gew. %
1) Bindemittel aus Siliconkautschuk	22,94
2) Organisches Pigment des Typs Azo Kondensation mit dem Colour Index Pigment Red 166	4,22
3) Titandioxid Pigment mit einem TiO <sub>2</sub> Gehalt von ca. 98%, mit einer Ölzahl gem. DIN ISO 787/5 von 18g Öl/100g Pigment und einem Aufhellvermögen gem. DIN 55 982 von 100.	6,97
4) CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mit einem Colour Index Pigment Blue 28 / 77346	0,28
5) Lösemittelgemisch Xylol:n-Butylacetat =1:1	64,22

Bestandteile 1) bis 5) wurden 10 Minuten bei 17 m/s im Dissolver mit Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 8 cm und einem Behälterdurchmesser von 16 cm angerieben und anschließend in der Perlmühle auf < 10 µm (Grindometer) dispergiert. Anschließend wurden 100 Teile der pastenartigen Lösung mit 0,02 Teilen einer Pt-Komplexverbindung mit Alkenylsiloxan als Liganden in Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Pt-Gehalt 15%), 0,03 Teilen Ethinylcyclohexanol sowie 0,7 Teilen eines linearen Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Gehalt von 20 Methylhydrogensiloxgruppen und einem SiH-Gehalt von 7 mmol/g versetzt. Die rote Druckpaste wurde in ein Tampondruckgerät der geschlossenen Bauart gefüllt. Das Stahldruckklischee hatte eine Rauhtiefe von 17 µm und war ellipsenartig vollflächig ohne Symbole ausgestaltet. In der Tampondruckmaschine wurde eine 2 mm dicke Platte mit polierter staubfreier Oberfläche aus additionsvernetztem Flüssigsiliconkautschuk mit 60 Shore-A, gemessen gemäß DIN 53505, fünf mal naß in naß bedruckt. Es entstand ein rotes Druckbild einer vollflächigen Ellipse.

Es wurde die schwarze Druckpaste, hergestellt nach der Rezeptur aus Beispiel 1, in das Tampondruckgerät gefüllt und auf dem unvernetzten roten Druck der schwarze Druck fünf mal naß in naß appliziert. Das Klischee für die schwarze Druckpaste hatte eine dem Klischee für rot entsprechende flächige Kontur, allerdings in der Mitte Erhebungen für die Symbole z. B. "8 TUV". Es erfolgte sodann eine Vernetzung im Heißluftofen über 10 min bei 175°C. Man erhielt einen schwarz-roten schattenfreien, konturscharfen und gut haftenden Druck der Symbole "8 TUV" mit roten Symbolen auf schwarzen Grund im deckendem Nachtdesign. Deckendes Nachtdesign bedeutet, daß bei Durchleuchten des bedruckten Substrates mittels einer handelsüblichen Taschenlampe mit Halogenleuchtbirne, z. B. Mini Maglite (R) von Mag Instruments, USA keine hellen Fehlstellen (Sternenhimmeleffekt) sichtbar sind.

#### Beispiele 4-6

Wie Beispiele 1-3, jedoch als Lösungsmittelgemisch ein schwer flüchtiges Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl von 227 wie z. B. Kristallöl 60 der Deutschen Shell Chemie GmbH, Deutschland. Die so hergestellten Drucke zeigten ein verwischtes, konturunscharfes Druckbild im Symbolbereich schwarz/weiß, schwarzgrün und schwarz/rot was qualitativ nicht akzeptiert wurde.

#### Beispiele 7-9

Wie Beispiele 1-3, jedoch ohne abschließende Behandlung mittels Perlmühle. Die so hergestellten Drucke zeigten einen Sternenhimmeleffekt.

#### Patentansprüche

1. Vernetzbare flüssige Siliconkautschukmischung, bestehend im wesentlichen aus
  - (a) mindestens einem vernetzbaren Organopolysiloxan,
  - (b) mindestens einem Vernetzungsmittel,
  - (c) verstärkenden Füllstoffen
  - (d) Pigmenten und
  - (e) mindestens einem Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl < 160.

2. Siliconkautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzbare Organopolysiloxan (a) mindestens ein alkenylgruppenhaltiges Polysiloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)



umfaßt, worin

$R^1$  ein einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

$R^2$  ein Alkenylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

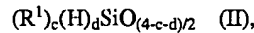
a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1 oder 2 ist

und die Summe a+b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens zwei Reste  $R^2$  pro Molekül vorliegen.

3. Siliconkautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (b) – ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Organopolysiloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)



$R^1$  ein einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

d 0, 1 oder 2 ist,

und die Summe c+d 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen;

– einen Platinkatalysator und

– gegebenenfalls einen Inhibitor

umfaßt.

4. Siliconkautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (b) ein Peroxid ist.

5. Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente (d) eine durchschnittliche Korngröße von  $< 40 \mu m$  aufweisen.

6. Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel (e) Xylol oder n-Butylacetat oder ein Gemisch aus Xylol und n-Butylacetat ist.

7. Siliconkautschukmischung nach Anspruch 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese folgende Zusammensetzung aufweisen:

(a) 3 bis 15 Gew.-% eines Vernetzungsmittels, umfassend wenigstens ein alkenylgruppenhaltiges Polysiloxan gemäß Anspruch 2,

(b1) 0,2 bis 3 Gew.-% eines Organopolysiloxans gemäß Anspruch 3,

(b2) 0,001 bis 1 Gew.-% Inhibitor,

(b3) 0,001 bis 0,04 Gew.-% Platinkatalysator mit einem Gehalt von 15 Gew.-% Platin,

(c) 0,1 bis 60 Gew.-% verstärkende Füllstoffe

(d) 0,1 bis 30 Gew.-% Pigmente und

(e) 30 bis 95 Gew.-% Lösungsmittel.

8. Vernetzbare flüssige Siliconkautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockensubstanz ohne Lösungsmittel eine Viskosität von  $> 300 Pa \cdot s$ , mit Lösungsmittel eine Viskosität von  $< 15 Pa \cdot s$  hat.

9. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren flüssigen Siliconkautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, umfassend das Vermischen der Komponenten a) bis e).

10. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren flüssigen Siliconkautschukmischungen nach Anspruch 9, umfassend

– Herstellen einer Mischung aus mindestens einem vernetzbaren Organopolysiloxan (a), Füllstoff (c), Pigmenten (d), Lösungsmittel (e), Organopolysiloxan gemäß Anspruch 3 (b1) und Inhibitor (b2) und

– nachfolgendes Einrühren des Platinkatalysators (b3).

11. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren flüssigen Siliconkautschukmischungen nach Anspruch 9, umfassend

– Herstellen einer Mischung aus mindestens einem vernetzbaren Organopolysiloxan (a), Füllstoff (c) und Pigmenten (d)

– Eindosieren und Vermischen der Lösungsmittel (e),

– Aufteilen der Mischung in zwei Komponenten,

– Einrühren des Platinkatalysators (b3) in die eine Komponente und des Organopolysiloxans und des Inhibitors in die zweite Komponente und

– nachfolgendes Zusammenführen beider Komponenten.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen ein Dispergieren der lösungsmittelhaltigen Pigment-Silicondispersion mittels einer Perlmühle mit Förderpresse umfaßt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9–12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pigmentagglomeration  $\geq 50 \mu m$  durch Siebung der lösungsmittelhaltigen Pigment-/Silicondispersion mittels eines Filters mit einer Maschenweite von  $< 50 \mu m$  verhindert wird.

14. Verfahren zum ein- und mehrfarbigen Bedrucken von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Druckpasten aus Siliconkautschukmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit einem

# DE 198 28 759 A 1

Tampondruckgerät auf das Substrat appliziert und anschließend vulkanisiert werden.

15. Bedrucktes Substrat erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 14.

16. Bedrucktes Substrat nach Anspruch 15, wobei das bedruckte Substrat ein Artikel aus Siliconkautschuk, insbesondere eine Schaltmatte oder eine Badekappe ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**